

**RETROREFLECTION SHEET AND ITS MANUFACTURE**

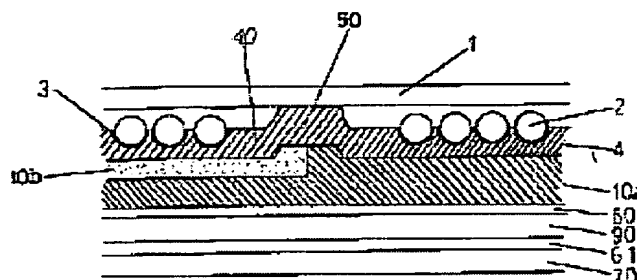
**Patent number:** JP6160615  
**Publication date:** 1994-06-07  
**Inventor:** YUGAWA SHIGEO; IWAMOTO YASUYOSHI  
**Applicant:** KIWA KAGAKU KOGYO KK  
**Classification:**  
- international: **B32B7/02; G02B5/128; B32B7/02; G02B5/12; (IPC1-7): G02B5/128; B32B7/02**  
- european:  
**Application number:** JP19920335286 19921119  
**Priority number(s):** JP19920335286 19921119

Report a data error here

**Abstract of JP6160615**

**PURPOSE:**To improve the light emission capability of a light emission layer which has fluorescent property or light accumulating property by transmitting sufficient light without being abstracted by a retroreflection part.

**CONSTITUTION:**A sheet type fixing layer 4 is formed of a transparent material, nearly lower hemispherical parts of plural transparent spheres 2 having metal vapor-deposited on the nearly lower hemispherical parts are embedded in the surface of the transparent fixing layer 4, and a part 40 where no transparent sphere 2 is arranged is provided. The top surface side of the fixing layer 4 is covered with a transparent cover film 1 and the rear surface of the fixing layer 4 is thermally embossed to swell part of the top surface of the fixing layer 4 as a join part 50, whose peak part is joined with the rear surface of the cover film 1. Further, layers 10a and 10b which emit light are formed on the rear surface of the fixing layer 4 by using at least either one of a fluorescent material which fluoresces with received light and a fluorescent emitting material which accumulates the received light and emits it when the circumference becomes dark.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-160615

(43) 公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/128		9224-2K		
B 3 2 B 7/02	1 0 3	9267-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平4-335286

(22) 出願日 平成4年(1992)11月19日

(71) 出願人 000158817

紀和化学工業株式会社

和歌山県和歌山市南田辺丁33番地

(72) 発明者 湯川 重男

和歌山県和歌山市小倉620-5

(72) 発明者 岩本 康良

和歌山県和歌山市福島874-2

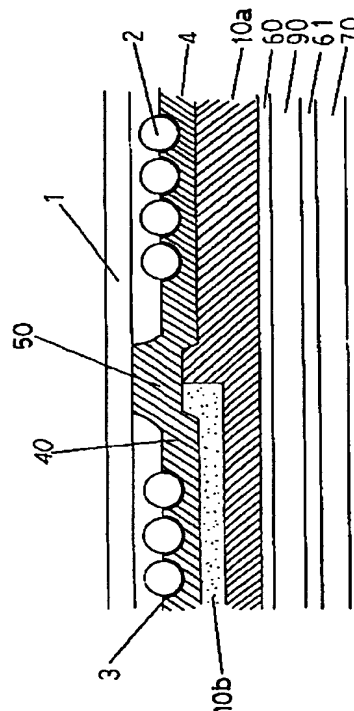
(74) 代理人 弁理士 鮫島 武信 (外1名)

(54) 【発明の名称】 再帰性反射シート及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 再帰性反射部に阻害されることなく、光の十分な透過を可能とし蛍光性或いは蓄光性を有する発光層10の発光能力を向上する。

【構成】 透明な素材によって、シート状の固着層4を形成し、この透明な固着層4表面に、略下半球に金属蒸着がなされた複数の透明球2のほぼ下半球を埋め込むと共に、このような透明球2が全く配設されない部分40を設ける。上記固着層4の表面側に透明のカバーフィルム1を覆い、固着層4の裏面から熱エンボスを行うことにより、固着層4表面の一部を隆起させ、且つこの隆起した部分を接合部50として、その頂部と上記カバーフィルム1の裏面との接合を行う。更に固着層4の裏面に、受けた光により発光する蛍光性物質と、受けた光を蓄え周囲が暗くなったときに発光することが可能な蓄光性発光物質のうち少なくとも何れか一方の物質により、発光する層10a、10bを形成する。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の透明球(2)と、この複数の透明球(2)を保持する固着層(4)と、この固着層(4)表面に配されることにより上記複数の透明球(2)を覆う透明のカバーフィルム(1)と、受けた光により発光する蛍光性物質と受けた光を蓄え周囲が暗くなったときに発光することが可能な蓄光性発光物質のうち少なくとも何れか一方の物質により形成された発光層(10)とを有してなり、  
 上記透明球(2)の略下半球表面には、略上半球から球内に進入した光を球外へ反射する反射層(3)が設けられ、  
 上記固着層(4)は、自身が透明であると共に上記複数の透明球(2)を平面状に配列して個々の透明球(2)のほぼ下半球を保持することが可能なものであり、更に固着層(4)表面には、透光部(40)と、接合部(50)とが形成されてなり、

この透光部(40)は、透明球(2)を持たずカバーフィルム(1)表面から進入してきた光を固着層(4)裏面まで透過するものであり、

他方接合部(50)は、上記カバーフィルム(1)の裏面適宜位置と接合されカバーフィルム(1)を保持するものであり、

上記発光層(10)は、固着層(4)裏面に形成されるものであり、発光層(10)からの光を透光部(40)から固着層(4)表面外部へ放出することが可能なものであることを特徴とする再帰性反射シート。

【請求項2】 透明な素材によって、シート状の固着層(4)を形成し、

この透明な固着層(4)表面に、略下半球に金属蒸着がなされた複数の透明球(2)のほぼ下半球を埋め込むと共に、このような透明球(2)が全く配設されない部分(40)を設け、

上記固着層(4)の表面側に透明のカバーフィルム(1)を覆い、

固着層(4)の裏面から熱エンボスを行うことにより、固着層(4)表面の一部を隆起させ且つこの隆起した部分を接合部(50)として、その頂部と上記カバーフィルム(1)の裏面との接合を行い、

更に固着層(4)の裏面に、受けた光により発光する蛍光性物質と、受けた光を蓄え周囲が暗くなったときに発光することが可能な蓄光性発光物質のうち少なくとも何れか一方の物質により、発光する層(10)を形成することを特徴とする再帰性反射シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は、再帰性反射シート及びその製造方法に関し、詳しくは、道路標識、案内標識、安全誘導用表示板、衣料或いはその他表示或いは装飾性付与のために用いられる再帰性反射シートとその製造方法に関する。

## 【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】 従来暗所での視認性確保の手段としては、光源となるべき投光器が存在する場合は、光の光源方向に確実に光を再帰反射させる再帰反射材が利用された。又光源となるべき、投光器が存在しない場合は、光を吸収、蓄積して暗所でこれを徐々に放出発光する性質を持った蓄光顔料を使用した器材が利用された。又一方で、照明の行き届きにくい場所、煙、粉塵などによって視界が妨げられる場所、薄暮や、うすい霧のとき、雨の日などに視認性を向上させる場合は、蛍光顔料を使用した器材が利用されてきた。しかしながら再帰反射シートに関しては、投光される光源がなければその存在を視認できないという欠点があった。他方蓄光フィルムは、光源がなくても消灯後その存在視認でき、暗い空間に方向を見定められ、危険場所の表示や災害防止に適しているが、発光は時間の経過と共にかなり低下し、視認性がなくなるといった欠点があった。又投光される光源が存在するときには、その視認性は再帰性反射シートの視認性に比較して、かに低いものとなっていた。又一方において、蛍光フィルムは、吸収した紫外光及び可視の紫～青緑部の入射エネルギーをこれより長波長の可視光線に変換して反射すると共に、本来可視部で反射して見える特定波長が加算されて明るく見えるので、通常色では視認の困難な比較的照度の低い環境でも十分に視認性が発揮できる。しかしながら、暗部では存在を視認できず、又投光される光源が存在するときには、その視認性は、再帰性反射シートの視認性に比較して、かに低いものとなっていた。従って、光源の存在の有無に関係なく、常に暗所での視認性を高める器材の開発が望まれていた。このような点を考慮し、上記欠点を改良した蓄光性を有する再帰反射シートとして、例えば特開昭60-20551号公報に見られるような反射シートが提案されていた。これは、シート状物の表面に着色剤と反射剤を含有する樹脂で反射層300が形成され、次いでこの反射層300の上に、蓄光性発光物質100と透明球体200を含有する樹脂でピーズ層400が形成されたことを基本構成とし(図12)、これに従来反射シートの形態として知られている次に述べる2形式を応用したものである。先ず第一番目のものは、ガラスピーズの上部が固着層表面に露出し、上記ガラスピーズを固着させる樹脂層にアルミ粉、パール顔料等反射性物質を含有させるか、又は前記ガラスピーズ下半球に金属蒸着を行う方法により、光を再帰反射させる露出レンズ型のものである。次に第二番目のものは、露出レンズ型の欠点即ち水に濡れると、反射性能を失うという問題等を改良した封入レンズ型である。この反射シートはガラスピーズを樹脂中に封入し、昼間、夜間の色を出すために透明な色を使用して加工することもできるし、水に濡れた場合でも反射性を保持できるという特徴があった。上記特開昭60-20551号公報に記載されている蓄光性を有した反射シートはこのような2形式であった。又一方、蛍光塗料と

3

夜光塗料とを組み合わせた夜間表示用テープとして、例えば実開昭56-16183号公報に見られるようなテープが提案されていた。これは、紙、ビニール、布等の表面に夜行塗料と蛍光塗料を塗布し、更に反射性のものを接着して、剥離紙を重ねたテープである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ここで、反射シートにおける反射性能の維持に必要な条件として、表面からガラスビーズに至る各層を透過した入射光線を反射層で反射させ入射光線と平行な反射光線として、いかに効率的に帰すかが重要な点である。ところが一方、蓄光顔料は不透明であるが故に光の透過を妨げるという大きな問題が生じるのである。露出レンズ型においては、表面層のガラスビーズ固着層、封入レンズ型においては、中間層である同じくガラスビーズ固着層に限られていた。他の層への蓄光顔料の含有は、光の透過性を阻害し再帰反射性能を著しく低下させ、反射シートの本来の性能を発揮することができないからである。上記特開昭60-20551号公報に記載されている反射シートも上述した通り、ガラスビーズ固着層に蓄光顔料を含有させているのであるが、ガラスビーズの上下に不透明蓄光顔料が入り込むのはどうしても避けられなかった。このため、光の透過率を低下させ、再帰反射性能を著しく失うという結果になった。又、その反射鏡はパール顔料であるが故に金属蒸着に比し反射効率も劣り、蓄光性、反射強度共に充分満足できるレベルのものが得られなかった。一方、実開昭56-16183号公報に見られるようなテープに関して次のような大きな問題があった。先ず第1に、金粉等の反射性のものを塗布して、夜間における危険回避及び表示を目的としているが、金粉等の反射性のものは、所謂反射の形態から分類すれば、鏡面反射の応用であり、光の照射を受けると入射光と反対方向へ光を反射してしまい、危険を回避するべく投光を行っている本人の目には反射光は届かないのである。又一方夜光塗料に関しては、その塗料に配合するべき夜光物質の記載がなされていないが、一般には、蓄光顔料にトリチウム、プロメチウム147などの放射性物質を混入し、これらの放射性物質から発せられる放射線によって蓄光顔料を刺激して発光させるものと考えられる。しかしながら、屋外の安全器材としての用途を提案しているにも関わらず、水や空気中の酸性物質、紫外線等による蓄光顔料の分解劣化に対する配慮が全くなされていない。又一方蛍光顔料に関しても、紫外線劣化等に対する配慮が全くなされていない。従って、上記提案の方法で作製した夜光表示用テープは、車両のヘッドライト等の投光されるべき光源がある場合には、光を入射光線と同一の方向に帰す再帰性反射シートに比較して著しく視認性が劣り、又、その夜光塗料及び蛍光塗料の効果を維持させるべき耐候性に関する考慮が全くなされていないため、極短期間において蛍光性及び夜光性の効果がなくなり、夜間の

4

安全性を確保するには大きな問題を持ったテープであった。本願発明は、上記課題の解決を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本願第1の発明に係る再帰性反射シートは、複数の透明球2と、この複数の透明球2を保持する固着層4と、この固着層4表面に配されることにより上記複数の透明球2を覆う透明のカバーフィルム1と、受けた光により発光する蛍光性物質と受けた光を蓄え周囲が暗くなったときに発光することが可能な蓄光性発光物質のうち少なくとも何れか一方の物質により形成された発光層10とを有するものである。そして、上記透明球2の略下半球表面には、略上半球から球内に進入した光を球外へ反射する反射層3が設けられる。上記固着層4は、自身が透明であると共に上記複数の透明球2を平面状に配列して個々の透明球2のほぼ下半球を保持することが可能なものであり、更に固着層4表面には、透光部40と、接合部50とが形成されている。この透光部40は、透明球2を持たずカバーフィルム1表面から進入してきた光を固着層4裏面まで透過するものである。他方接合部50は、上記カバーフィルム1の裏面適宜位置と接合されカバーフィルム1を保持するものである。上記発光層10は、固着層4裏面に形成されるものであり、発光層10からの光を透光部40から固着層4表面外部へ放出することが可能なものである。又本願第2の発明に係る再帰性反射シートの製造方法は、下記の構成を採る。先ず、透明な素材によって、シート状の固着層4を形成する。そして、この透明な固着層4表面に、略下半球に金属蒸着がなされた複数の透明球2のほぼ下半球を埋め込むと共に、このような透明球2が全く配設されない部分40を設ける。上記固着層4の表面側に透明のカバーフィルム1を覆い、固着層4の裏面から熱エンボスを行うことにより、固着層4表面の一部を隆起させ、且つこの隆起した部分を接合部50として、その頂部と上記カバーフィルム1の裏面との接合を行う。更に固着層4の裏面に、受けた光により発光する蛍光性物質と、受けた光を蓄え周囲が暗くなったときに発光することが可能な蓄光性発光物質のうち少なくとも何れか一方の物質により、発光する層10を形成するのである。

【0005】

【作用】上記構成を採用することにより、本願第1の発明に係る再帰性反射シートにあっては、発光層10が、固着層4の透光部40内を光の通路として、ここから、確実に光の吸収及び放出が行え、反射層3によって吸収及び放出すべき光の経路が遮られることがない。これは、透明な固着層4に形成された透光部40内は、透明球2が形成されておらず、光の進行を妨げるものが介在しないためである。従って、反射を担う部位と、発光（蛍光・蓄光）を担う部位とは、互いに他方に影響を与えることなく自身の機能が確保される。詳述すると、再

5

帰性反射を行う透明球2に阻害されることなく、固着層裏面に形成された発光層10が、固着層4表面から少なくとも上記透光部40を透過してきた光を蓄え少なくとも周囲が暗くなったときに蓄えた光を透光部40から固着層表面外部へ放出するか、或いは、固着層4表面から少なくとも上記透光部40を透過してきた光を受けて蛍光に発光する光を透光部40から固着層表面外部へ放出することができるのである。又接合部50によって接合されたカバーフィルム1が、透明球2及び透光部40を覆うものであり、耐候性が十分に確保できるものである。そして、上記本願第2の発明に係る再帰性反射シートの製造方法にあっては、固着層4の裏面から熱エンボスを行うことにより、固着層4表面側に接合部50を隆起させることによって、その頂部が耐候性を確保するカバーフィルム1との接合を果たし、これを保持する。又透明球2が全く存在しない部分40を、予め固着層表面に設定するため、光を透明球2に遮られることなく、外部に放出することが可能である。そして、固着層4の裏面に蛍光性物質或いは蓄光性発光物質若しくはこれら両方を含有する層10が形成されることにより、蓄光或いは蛍光による光の吸収・放出を透光部40内部を光の通路として確実に行うことが可能な再帰性反射シートが提供可能となった。

【0006】

【実施例】以下、図面を基に本願発明の実施例を具体的に説明する。先ず、図1から図9まで各図を用いて順に本願発明に係る再帰反射シートの一実施例について説明する。図1に示す通り、ポリエステルフィルム8上にラミネートされたポリエチレンのガラス球仮固着層7表面にグラビア印刷にて下記の基本配合からなる樹脂組成物をういて格子状に区画線部Kの印刷を行い熱風乾燥を行った。このときの乾燥条件は、約70℃で約30秒それに続く約130℃で約1分間の乾燥であった。この区画線部Kは、後述する透光部40の形成を担うものである。即ちガラス球固着層4表面において、ガラス球2が埋設されない、光の透過経路となる透光部40の形成を担う部分である。上記の基本配合は、水酸基含有アクリル樹脂（固形分が約45%で、溶剤はキシレン、酢酸ブチル及びブチルエン。水酸基価は約45である。）が約100重量部、イソシアネートプレポリマー（固形分が約75%で、溶剤が酢酸エチル。NCO含有率は約15%である。）が約23重量部、ブチルセロソルブアセテートが約10重量部である。

【0007】その後、常温において約1週間のエージングを行った。上記区画線部Kを形成する素材の他の好適な例として、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、等の樹脂と上記樹脂組成物に導入された反応性官能基と反応する硬化剤及び又は硬化触媒との反応により

6

3次元硬化を行えば好適である。又この区画線部Kはグラビア印刷以外にシルクスクリーン印刷、フレキソ印刷、凸版印刷等公知の方法で行うこともできる。又、区画線部Kの形状は、格子状にこだわることなく、他の形状で実施しても良い。更に、区画線部Kのガラス球仮固着層7の表面全体に占める占有率を約80%以下にすれば、日本工業規格（JIS）Z9117「保安用シートおよびテープ」において規定されている1級の反射強度以上の性能が発揮され、夜間の安全性を十分に確保できると同時に占有率を約15%以上（好ましくは約25%以上）にすれば蛍光性及び蓄光性という機能も十分に発揮されて有用である。

【0008】次に上記で作製した区画線部Kを持ったガラス球仮固着層7を加熱し軟化させる。このとき区画線部Kは軟化せずガラス球2は埋め込まれない（これにより後述する透光部40が設定される）。その他の部分にはガラス球2は複数平面状に埋め込まれる。

【0009】このガラス球2は、粒子径約5〜300 $\mu$ mであり、約1.8〜2.1の屈折率を持つ微粒子である。とりわけガラス球2として好適なものは、約1.9〜1.95（特に好適なものは約1.92〜1.94）の屈折率を持ち、粒子径が約20〜100 $\mu$ m（特に好適なものは約40〜80 $\mu$ m）程度のものである。

【0010】次に上記ガラス球仮固着層7の表面から露出するガラス球2の半球面に金属反射膜3を蒸着する。この蒸着は、ガラス球仮固着層7の表面全体に行われる。そして、後述するガラス球2以外へ蒸着した金属反射膜3は、そのままガラス球仮固着層7の表面に残り、ガラス球2の半球面に蒸着された金属反射膜3のみがガラス球2と共にガラス球固着層4へ移されるのである。上記反射膜3を形成する金属は特に限定されるものではなく、例えば、アルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、クロム等の金属を掲げることができるが、反射率、作業性等を考慮するとアルミニウム、クロム、が好適である。又、上記反射膜3の形成方法として、蒸着法以外にスパッタリング法、プラズマ法等も利用できる。

【0011】次に、図2上方に示す約10〜300 $\mu$ mの一定の厚さを有する透明のガラス球固着層4を用意する。このガラス球固着層4には、全光線透過率が約30%以上のものを用いるのが望ましい。ガラス球固着層4を形成する素材について掲げるとポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の熱可塑性樹脂が好適である。又樹脂組成中に反応性官能基を導入した樹脂を用いてこの反応性官能基と反応する硬化剤及び又は硬化触媒との反応により3次元硬化を行えば耐薬品性、耐熱性等の性能の向上が図れて好適であるが、一方において、後述するガラス球2のガラス球固着層4への転写性が低下するという欠点が生じてくる。この欠点を改善するため

に、低分子可塑剤、高分子可塑剤、又上記熱可塑性樹脂の中で比較的分子量の低い樹脂を選別して、上記した3次元硬化を行う樹脂に配合するとより好適である。

【0012】ガラス球固着層4を形成する好適な一実施例をより具体的に記載する。別途準備されたポリエステルフィルム6上に、次の基本配合からなる樹脂組成物を用いてキャスト法により厚さ約60 $\mu$ mのフィルムを作製し、ガラス球固着層4とした。この基本配合は、無黄変ポリウレタン樹脂（固形分が約55%で、溶剤は、MEK及びDMFである。）が約100重量部、エポキシ樹脂（固形分は約50%で、溶剤はキシレン及びブタノールである。）が約60重量部、ブチル化メラミン樹脂が約5重量部、硬化促進剤（酸価は約400。）が約0.1重量部である。尚、前記のウレタン樹脂の重量平均分子量は、約45000であり、100%モジュラスは約40kg/cm<sup>2</sup>である。又エポキシ樹脂はビスフェノールAタイプ（後述の実施例における「タイプA」の語とは無関係である。）であり、そのエポキシ当量は約1000である。又、キャスト法によるフィルムの作製は、具体的には次のようにして行った。ポリエステルフィルム6上にキャストを用いて流延し、約70℃で約5分それに続く約150℃で約20分の熱風乾燥を行い、乾燥膜厚約60 $\mu$ mのフィルムを作製した。

【0013】次に既述の方法で形成したガラス球仮固着層7からガラス球2をガラス球固着層4へ転写する。更にガラス球固着層4を形成する素材について好適な他の例を掲げると、その基本配合として、水酸基含有アクリル共重合体（約20重量部）、トルエン（約75重量部）、ポリエステル系可塑剤（約5重量部）、ブチル化メラミン樹脂（約4重量部）からなる樹脂組成物を用い、キャスト法により、厚さ約60 $\mu$ mのフィルム状に形成したものがある。この場合も、上記と同様ポリエステルフィルム上にキャストを用いて上記樹脂組成物を流延し、約70℃で約10分これに続き約150℃で約20分の熱風乾燥を行い乾燥膜厚約60 $\mu$ mのフィルムに形成する。

【0014】図2へ示す通り上述のようなガラス球固着層4をガラス球仮固着層7の表面に沿わす。そして図3へ示すようにガラス球固着層4をガラス球仮固着層7の表面へ押圧する。この押圧は、ガラス球2の金属反射膜3を蒸着した略半球面がガラス球固着層4内に埋設されるように行う。この押圧の手段として、ロール表面温度約150℃の加熱ロールを通過させる方法によるのが適当である。このときガラス球固着層4におけるガラス球2の固着力を上げる為には、更にガラス球固着層4へのカップリング剤等の添加が効果的である。

【0015】そして、図4に示すように、ガラス球固着層4表面から、ポリエステルフィルム8と共にガラス球仮固着層7を剥がす。このとき図5に示す通り、ガラス

球2は、ガラス球固着層4に残り、ガラス球固着層4によって半球が埋設された状態に保持される。又同時に区画線部Kも剥がされるのである。区画線部Kが剥がされた部位は、ガラス球2を持たない透光部40を構成するものである。図5に示した状態に形成されたガラス球固着層4表面を透明なフィルム1で覆う（図6）。このフィルム1は、1軸延伸アクリルフィルムが好適であり、必要に応じて他の素材のものを採用することも可能である。具体的には、フィルム1の素材として、上記の他にポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアルキッド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等透明性の良いフィルムが使用可能である。又熱可塑性樹脂を採用することによりガラス球固着層4との熱融着が良好に行える。熱硬化性樹脂や熱融着適性の低い樹脂は、熱融着適性の必要な面について、熱融着適性の優れた樹脂との積層構造を採ることにより、実用上何ら問題なくフィルム1として使用することが可能である。

【0016】フィルム1の作製は、押し出し法、溶剤流延法、カレンダー法などの周知技術を採用することにより実施可能である。又、上述したフィルム1の素材たる樹脂に対して紫外線吸収剤や酸化防止剤の併用を行っても効果的である。

【0017】以下、このフィルム1の素材として適したものの1つである塩化ビニル系樹脂を、使用したときの配合に関して、詳述する。塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル樹脂及び塩化ビニル含有量約80%以上の塩化ビニル系共重合樹脂を掲げることができる。共重合成分は、共重合反応性、生成する共重合体の特性、モノマーコストなどを考慮してエチレンなどのオレフィン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸又はメタクリル酸及びそのエステル、マレイン酸とそのエステル、アクリロニトリル、等との共重合体を掲げることができる。上記の塩化ビニル系樹脂約100重量部に対してエチレン、アクリル酸エステル、極性モノマーからなるオレフィン系特殊共重合体（商品名：エルバロイHP-441、HP-551、HP-553等のHPシリーズ、三井デュポンポリケミカル株式会社製）約1~100重量部、更にエポキシ化大豆油等の低分子可塑剤及び又はポリエステル等の高分子可塑剤約1~30重量部さらに強靱性、低温可撓性等の性能が要望される場合はウレタン~アクリルブロック共重合体樹脂約0~50重量部を併用して所望される物性を実現させることができる。

【0018】次に更にフィルム1の作製について、その一例を詳述する。基本配合が、塩化ビニル~エチレン共重合体樹脂（約100重量部）、エルバロイ551（約10重量部）、エポキシ化大豆油（約20重量部）、ウレタン~アクリルブロック共重合体樹脂（約20重量部）、テトラヒドロフラン（約400重量部）を有す

る樹脂組成物を、キャスト法によって厚さ約40  $\mu\text{m}$ のフィルム1として作製した。更に耐熱性、耐候性を所望するのであれば、上記基本配合に塩化ビニル用安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加を行えばより効果的である。

【0019】又、キャスト法によるフィルム1の作製の具体例について説明すると、この場合、ポリエステルフィルム（図示しない）にキャストを用いて、上記樹脂組成物を流延し、約70℃で約5分焼いて約140℃で約15分の熱風乾燥を行うことにより、フィルム1の作製が可能である。表面に上述のようなフィルム1が配されたガラス球固着層4の裏面ポリエステル側より柄つきエンボスロール9で加熱圧着成形を行う。これは、図6へ示すように約170℃に加圧し、エンボスロール9を約1m/分のスピードで押圧することによって行う。そして熱エンボス後ポリエステルフィルム6は剥離される。上記エンボスの際、ガラス球固着層4の表面側に浮き出した接合部50の頂点がフィルム1の裏側へ圧着する。接合部50は、後に詳述する図10や図11に示すような格子状に配されるものに限定するものではなく、他の形状であっても実施可能である。又この実施例において、接合部50は、透光部40中に設定されているが、必ずしも接合部50は、透光部40中に形成される必要はなく、ガラス球固着層4の別の位置に形成されるものであっても実施可能である。この場合、ガラス球固着層4の透光部40以外の位置には、ガラス球2が配設されているが、エンボスによって、ガラス球2を左右に押し退けた状態で、接合部50が形成されることになり、ガラス球2によって、接合部50の形成が阻害されないのである。

【0020】以上の工程を経たガラス球固着層4の裏面に発光層10を形成する。この発光層10は、蛍光性物質又は蓄光性発光物質によって形成される。ここで発光層10を形成する蛍光性物質と蓄光性発光物質は、当然その何れかが採用されるものであって実施可能であるし、或いは双方が同時に併用されるものであっても実施可能である。この形成方法は、蛍光性物質及び又は蓄光性発光物質を有するシートを発光層10としてガラス球固着層4の裏面に貼り合わせるものであってもよいし、蛍光性物質及び又は蓄光性発光物質を有する樹脂層をガラス球固着層4の裏面に積層することによって形成するものであってもよい。以下、発光層10は、蛍光性物質を採用した場合、蛍光性物質層10aとし、蓄光性発光物質を採用した場合、蓄光性発光物質層10bとする。

【0021】先ずここで、蛍光性及び蓄光性の双方を有する再帰性反射シート（以下タイプAという。）、蛍光性のみを有する再帰性反射シート（以下タイプBという。）、蓄光性のみを有する再帰性反射シート（以下タイプCという。）の3タイプ別に形成の詳述を行う。上述のタイプAの場合、蓄光性発光物質層10bを形成す

るフィルムは、蓄光バインダー用樹脂と蓄光顔料等とから成り立っている。透明性が良く、重金属類が含有されない樹脂であれば特にこのような素材に、限定されるべきではないが、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアルキッド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等の透明性の良好な樹脂が好適である。必要に応じて蓄光性発光物質層10bを形成するフィルム組成の主体となりうる上記樹脂組成物に官能基を導入して、この反応性官能基と反応する硬化剤及び又は硬化触媒との反応により3次元硬化を行うことも可能である。又上記蓄光性発光物質層10bに使用される蓄光顔料として、その粒径は約5~70  $\mu\text{m}$ 、望ましくは約10~50  $\mu\text{m}$ 、更に望ましくは約13~30  $\mu\text{m}$ の粒度であり、カドミウム、鉛、水銀、砒素、セレン等の有害物質を実質的に含まない蓄光顔料が好適である。

【0022】次に、より具体的に蓄光性発光物質層形成についての実施例を掲げる。先ず、次の基本配合からなる樹脂組成物を用いてシルクスクリーン法により厚さ約30  $\mu\text{m}$ の蓄光性発光物質層10bを形成するフィルムをガラス球固着層4の裏面に積層する。この基本配合は、水酸基含有アクリル樹脂（固形分が約50%、溶剤はトルエンと酢酸ブチル。水酸基価は約50）が約100重量部と、イソシアネートプレポリマー（固形分が約75%、溶剤は酢酸エチル。NCO含有量が約13%）が約29重量部、蓄光顔料（平均粒度が約17  $\mu\text{m}$ で、ZnSとCuを成分とする。）が約350重量部を占める。

【0023】又シルクスクリーン法によるフィルムの作製は、具体的には、次のようにして行った。先ずガラス球固着層4裏面上にシルクスクリーンを利用して塗布し、約140℃で約10分間の熱風乾燥を行い、乾燥膜厚約30  $\mu\text{m}$ の蓄光性発光物質層10bを形成するフィルムの作製を行った。その後常温において、約1週間のエージングを行い次の蛍光性物質層10aの作製を行った。尚上記蓄光性発光物質層10bの作製方法は、シルクスクリーン法以外にグラビアコート法等の公知のパターンコーティングなどによる方法も可能である。

【0024】蛍光性物質層10aを形成するフィルムは、蛍光バインダー用樹脂と蛍光顔料等とから成り立っているが、蛍光バインダー用樹脂の好適な例としては、上述した蓄光バインダー用樹脂と同様の樹脂組成物を使用することが可能である。又上記蛍光性物質層10aに使用される蛍光顔料として、ブリリアントスルホラビンFF（カラーインデックス 56205）、ベシックイエローHG（カラーインデックス 46040）、エオシン（カラーインデックス 45380）、ローダミン6G（カラーインデックス 45160）、ローダミンB（カラーインデックス 45170）等の蛍光染料

をメラミン樹脂、尿素樹脂、スルホンアミド樹脂、アルキド樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂等の合成樹脂中に固溶体とした粉末の有機蛍光顔料、商品名ルモゲンイエロー、ルモゲンレプリリアントイエロー、ルモゲンイエローオレンジG、ルモゲンレッドオレンジ等の顔料色素タイプ等を使用すると効果的である。

【0025】次により具体的に蛍光性物質層10aを形成する実施例を掲げる。まず、以下の基本配合からなる樹脂組成物を蓄光性発光物質層10bが形成されているガラス球固着層4一面にキャストを用いて流延し、約70°Cで約5分続いて約140°Cで約10分の熱風乾燥を行い乾燥膜厚約40μmのフィルムを作製した。この基本配合は、無黄変型ポリウレタン樹脂が約50重量部と、蛍光顔料（シンロイヒ株式会社製）が約80重量部、トルエンが約50重量部である。尚、上記蛍光顔料（シンロイヒ株式会社製）としては、所望の色彩に応じて上述した粉末の有機蛍光顔料、F-13（レッド）、F-14（レッドオレンジ）、F-15（レモンイエロー）、F-16（イエロー）を使用した。次に、上記蛍光性物質層10aに二酸化チタンを混入したアクリル樹脂系白色粘着剤60を乾燥膜厚が約33μmになるように塗布し、それを約100°Cで約5分間熱風乾燥を行い、その後約70μm膜厚の白色軟質塩化ビニルフィルム90と貼り合わせた。

【0026】又上記した白色塩化ビニルフィルム以外に同様の効果を持つ他の素材に代えて実施することも可能である。例えば、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、エチレン酢酸ビニル系樹脂等の白色フィルムが使用可能である。更には、上述の二酸化チタンを混入したアクリル樹脂系白色粘着剤以外に同様の効果を持つ他の素材を、これに代えて用いるものであっても実施可能である。例えば粘着剤として、コム系粘着剤（天然ゴム系、スチレンブタジエン系、クロロプレン系、ニトリルゴム系等）やビニルエーテル系粘着剤等が適当である。又接着剤として、ポリウレタン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ゴム系接着剤等が適当である。尚、明細書において、「粘着」と「接着」という語は、同義として用いる。

【0027】続いて、カバーフィルム1表面側に付着している（カバーフィルム1の作製をポリエステルフィルム等の支持フィルムの上で行った場合に限られる。）ポリエステルフィルムを剥がす。この後、離型紙70上に乾燥膜厚が約30μmとなるように、アクリル樹脂系粘着剤61を塗布し、約100°Cで約5分間熱風乾燥を行い、前記フィルムの白色軟質塩化ビニル側と貼り合わせ蛍光性及び蓄光性を有する再帰性反射シートを完成させた。

【0028】次に上述したタイプBの蛍光性を有する

る再帰性反射シートの形成方法については、前記タイプAの蛍光性及び蓄光性を有する再帰性反射シートの形成方法において、蓄光性発光物質層10bの作製工程を削除する以外は、製造方法等は前記タイプAの実施例と同様である。

【0029】次に上述したタイプCの蓄光性を有する再帰性反射シートの形成方法については、前記したタイプAの蛍光性及び蓄光性を有する再帰性反射シートの形成において、蓄光性発光物質層10bの作製方法を以下に記載するように変更すると共に蛍光性物質層10aの作製工程を削除する以外は、前記タイプAの実施例と同様である。

【0030】上述のタイプCにおける蓄光性発光物質層10bの形成について詳述する。蓄光性発光物質層10bを作製するにあたり、使用可能な蓄光顔料、蓄光バインダー用樹脂等は、上述したタイプAと同様である。前述の基本配合の蓄光顔料と水酸基含有アクリル樹脂及びイソシアネートプレポリマーからなる樹脂組成物を、キャストを用いて流延し、約70°Cで約10分、更にそれに続く約100°Cで約20分の熱風乾燥を行い、乾燥膜厚約90μmのフィルムを積層させた。以下は、タイプAの実施例の場合と同様である。

【0031】上記した蛍光性及び蓄光性又はその双方を有する再帰性反射シートを形成する他の方法として、既述のタイプAの蛍光性及び蓄光性を有する再帰性反射シートの場合には、次に記載する方法により実施可能である。別途準備されたポリエステルフィルム上に、既述の蓄光性発光物質をシルクスクリーンを使用して塗布し、約70°Cで約10分、それに続く約140°Cで約10分の熱風乾燥を行い、乾燥膜厚約30μmの蓄光性発光物質層10bを構成するフィルムの作製を行い、その後常温において約1週間のエージングを行い蓄光性発光物質層10bを作製する。作製後、乾燥膜厚約40μmとなるように前記蛍光性物質を上記蓄光性発光物質層10bが構成されているポリエステルフィルム一面にキャストを用いて流延し、約70°Cで約5分、続いて約140°Cで約10分の熱風乾燥を行って蛍光性物質層10aの作製を行った。続いて乾燥膜厚が約30μmとなるように二酸化チタンを混入したアクリル樹脂系粘着剤を塗布し、約70°Cで約2分、これに続き約100°Cで約5分の熱風乾燥を行いその後約70μm膜厚の白色塩化ビニルフィルム90と貼り合わせる。そして、蛍光性及び蓄光性を有するフィルムの片面に付着しているポリエステルフィルムを剥離し、その後剥離によって現れた面側に乾燥膜厚約40μmとなるようにアクリル樹脂系粘着剤を塗布し、既述の通り作製した反射を司るフィルムを貼り合わせて、蛍光性及び蓄光性を有する再帰性反射シートを作製することも可能である。

【0032】又タイプBの蛍光性を有する再帰性反射シート、タイプCの蓄光性を有する再帰性反射シートの他



の作製方法は、上記タイプAの作製方法において、蛍光性及び蓄光性を有したフィルムに代わって、タイプBの場合には蛍光性を有したフィルムに、タイプCの場合には蓄光性を有したフィルムに代えて使用することで目的とするタイプBの蛍光性を有する再帰性反射シート、タイプCの蓄光性を有する再帰性反射シートの作製が可能である。又そのときの蛍光性物質層10a及び蓄光性発光物質層10bの作製方法及び使用可能な蛍光性物質を含有した樹脂組成物、及び蓄光性発光物質を含有した樹脂組成物は、前述の積層による作製方法で記載した材料及び塗布方法と同様にして行うことができる。

【0033】 蛍光性物質層10a及び蓄光性発光物質層10bは、ガラス球固着層4に対して積層することによって形成されるものの場合問題ないが、蛍光性物質層10aや蓄光性発光物質層10bをガラス球固着層4に対し貼り合わせて形成するものの場合、エンボスによって生じたガラス球固着層4の裏面の凹凸によって空気層が生じる恐れがある。しかし、ロールによって順次加圧することにより、結局この貼り合わせによる場合も、図7、図8、図9に示す状態に、蛍光性物質層10a及び蓄光性発光物質層10bは形成されるのである。即ち図7は、タイプAの、蛍光性と蓄光性の双方を備えた（蛍光性物質層10a及び蓄光性物質層10bが併設された）再帰性反射シートを示し、図8は、タイプBの蛍光性のみを備えた再帰性反射シートを示し、図9は、タイプCの蓄光性のみを備えた再帰性反射シートを示す。上記各タイプの再帰性反射シートの発光層10を平面視した状態において、その構成の一例について、前述の図10を用いて説明する。この実施例において、説明の便宜上、タイプA～C何れの場合も発光層10は、ブロックH1とブロックH2とに区別してある。各ブロック内の領域Sは、再帰反射部である。又実線Nは、熱融着部、即ち既述の接合部50を示している。破線Lは、上記ブロックH1とブロックH2との境界線である。タイプAの再帰性反射シートの場合、上記ブロックH1は、蛍光物質層10aとなり、ブロックH2は、蓄光性発光物質層10bとなる。タイプBの再帰性反射シートの場合、上記ブロックH1とブロックH2とは、共に蛍光性物質層10aとなる。又タイプCの再帰性反射シートの場合、上記ブロックH1とブロックH2とは、共に蓄光性物質層10bとなる。ここでブロックH1とブロックH2とは、共に矩形的領域として配設されたものを開示したが、このような実施例に限定するものではなく、他の形状のものを採用することも可能である。又ブロックH1とブロックH2とは双方が同じ形状、同じ面積のものであるものに限定するものでもない。例えばタイプAの場合、蛍光性に比重を置くか、蓄光性に比重を置くかで、ブロックH1とブロックH2の面積比を代えてもよく、又、ここでブロックH1とブロックH1同士或いはブロックH2とブロックH2同士は、隣接しない配置を

採っているが、このような例に限定するものではなく、上記の蛍光性、蓄光性の比重の相違等によって、同種ブロック同士が隣接し合う配置を採用することも可能である。又ここでは、ガラス球固着層4は、透光部40と接合部50（実線N）の位置が異なるものを開示したが、図11に示すように、両者は重なるもの（透光部40内に接合部50が位置するもの）であってもよい（図1～図9の実施例は、この図11のものを断面視したものである）。

【0034】 図13及び図14に示すシートを基準として、以下このシートと、本願発明に係るシートとの比較例について説明する。図13に、第1の比較基準を示す。これは、透光部40を持たない基準シートである。先ず基準となる上記シートは、基本配合として、オイルフリーアルキッド樹脂（約100重量部）、ブチル化メラミン樹脂（約20重量部）、硬化促進剤（約1重量部）からなる樹脂組成物である。この樹脂組成物をポリエステルフィルム（図示しない）上に乾燥膜厚が約40 $\mu$ mとなるように塗布し、約140 $^{\circ}$ Cで約5分間加熱を行い、表面フィルム101を形成する。上記オイルフリーアルキッド樹脂は、固形分が約50%で、溶剤としてキシレンを採用するものが適当である。又上記ブチル化メラミン樹脂は、固形分が約60%で溶剤としてキシレン或いはブタノールを採用するものが適当である。更に上記硬化促進剤は、酸価が約400程度のものが適当である。

【0035】 次いで、ガラス球固着層401用の樹脂組成物を上記表面フィルム101上にガラス球201の球形の約50%の厚さの乾燥膜厚になるように塗布し、常温で乾燥を行って溶剤を揮発させた後、ガラス球201を埋め込み、更に約140 $^{\circ}$ Cで約5分間乾燥を行った。尚、ガラス球201としては、酸化チタンを主成分とする屈折率約2.23、粒子径約67～73 $\mu$ mの高屈折ガラスを使用した。上述のガラス球固着層401用の樹脂組成は、基本配合が、オイルフリーアルキッド樹脂（約100重量部）、ブチル化メラミン樹脂（約10重量部）、硬化促進剤（約0.5重量部）、蓄光顔料（約65重量部）からなるものである。このオイルフリーアルキッド樹脂は、固形分が約50%で溶剤としてキシレンを採用するものが適当である。又上記ブチル化メラミン樹脂は、固形分が約60%で、溶剤としてキシレン或いはブタノールを採用するものが適当である。

【0036】 更に上記硬化促進剤は、酸価が約400程度のものが適当である。又更に上記蓄光顔料は、パーマライト社製（ドイツ国）のもので、平均粒径が約20 $\mu$ mのものが適当である。次に、焦点層フィルム310の樹脂組成物を上記ガラス球201上に乾燥膜厚が約16 $\mu$ mとなるように塗布し、約100 $^{\circ}$ Cで約10分間乾燥した後、更に約140 $^{\circ}$ Cで約10分間乾燥した。この焦点フィルム310の樹脂組成物の基本配合は、水酸

基含有エステル型ウレタン樹脂（約100重量部）と、ブチル化メラミン樹脂（約10重量部）からなる。この水酸基含有エステル型ウレタン樹脂は、固形分が約25%で、溶剤としてDMF、キシレン、MEK、或いはトルエンを採用するものが適当である。金属反射層301としては、アルミニウムを用い、約500オングストロームの膜厚となるように焦点層フィルム310上に真空蒸着法により付着させて蓄光顔料を有した再帰性反射シートを作製した。こうして得られた再帰性反射シートの金属層の表面に、アクリル樹脂系粘着剤を塗布して乾燥

させた離型紙を粘着剤層600の表面と貼り合わせて、最終目的物とした。  
【0037】図14に、第2の比較基準を示す。これは、再帰性を持たない基準シートである（産業上の利用分野は異なるが、一つの比較例として掲げる）。又図15は、この基準シートの要部を平面視したものである。先ず別途用意された白色塩化ビニルフィルム502、アクリル樹脂系粘着剤503、離型紙504からなるマーキングフィルム上に、上述の実施例に記載した次の基本配合からなる樹脂組成物を用いて、白色塩化ビニルフィルム上一面にキャストを使用して流延し、約70°Cで約5分、これに続いて約140°Cで約10分の熱風乾燥を行い、乾燥膜厚約40μmの蛍光層801を作製した。この樹脂組成物の基本配合は、無黄変型ポリウレタン樹脂が約50重量部、蛍光顔料（シンロイヒ株式会

表1

項 目	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	比較例1
蛍光部占有率%	80	50	25	15	—
反射強度	76	189	284	322	55
りん光輝度	消灯後1分	213	140	70	42
	消灯後1分	112	70	35	21
	消灯後1分	38	24	12	7

【0041】

【表2】

表2

項 目	レッド	レッドオレンジ	レモンイエロー	イエロー
実施例	3500時間	3000時間	2000時間	2500時間
比較例2	800時間	850時間	500時間	550時間

【0042】

【表3】

表3

項 目	実施例	比較例2
りん光輝度保持率(%)	90	47
外観検査 屈変化の有無	無し	有り

【0043】以下比較の方法について説明する。まず反射強度(0.2°/−4°)について、色彩輝度計(東京光学機械株式会社製)を用い、JIS Z 9117の反射性能の測定に準拠して、反射性能を測定した。次に、りん光輝度(単位: mcd/平方センチメートル)について、色彩輝度計(東京光学機械株式会社製)を用い、JIS Z 9100のりん光輝度の測定に準拠して、りん光輝度を測定した。更に促進耐候性テストとして、デューサイクル・サンシャインスーパーロングライフウェザオメーター(スガ試験機株式会社製)を用い、JIS Z 9117の7.5の(1)に示す方法で暴露し測定した。蛍光色に関しては、完全に蛍光色が消失するときの時間を測定した。又、りん光輝度に関しては、1000時間経過時に測定すると共に外観検査としては、蓄光顔料の主成分であるZn:Cuの、紫外線による光分解で生じる結晶表面のコロイド状亜鉛による黒色変化を調べた。

【0044】表1へ示すように、本願発明の実施例のうち、透光部40(正確には、区画線部K)が固着層4の表面全体に占める面積割合を、80%(サンプル1)、50%(サンプル2)、25%(サンプル3)、15%(サンプル4)とするものを比較サンプルとして採用した。又既述の第1の比較基準となるシートのデータを「比較例1」として掲げた。又表2及び表3に示すように、既述の第2の比較基準となるシートのデータを「比較例2」として掲げた。

【0045】

【発明の効果】本願第1の発明の実施により、水滴の防止用カバーフィルム1を有することによって耐候性を備えた再帰性反射性シートにおいて、再帰性反射部に阻害されことなく、光の充分な透過を可能とし蛍光性或い

は蓄光性を有する発光層10の発光能力を著しく向上し得た。又本願第2の発明の実施によって、このような再帰性反射性シートの提供を可能とした。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の一実施例の一工程を示す要部縦略断面図である。

【図2】本願発明の上記実施例の次工程を示す要部縦略断面図である。

【図3】本願発明の上記実施例の次工程を示す要部縦略断面図である。

【図4】本願発明の上記実施例の次工程を示す要部縦略断面図である。

【図5】本願発明の上記実施例の次工程を示す要部縦略断面図である。

【図6】本願発明の上記実施例の次工程を示す要部縦略断面図である。

【図7】本願発明の一実施例を示す要部縦略断面図である。

【図8】本願発明の他の実施例を示す要部縦略断面図である。

【図9】本願発明の更に他の実施例を示す要部縦略断面図である。

【図10】本願発明の一実施例を示す要部略平面図である。

【図11】本願発明の一実施例を示す要部略平面図である。

【図12】従来例を示す要部縦略断面図である。

【図13】第1の比較基準シートの例を示す要部縦略断面図である。

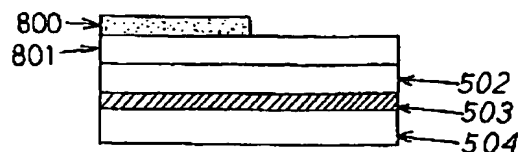
【図14】第2の比較基準シートの例を示す要部縦略断面図である。

【図15】第2の比較基準シートの例を示す要部略平面図である。

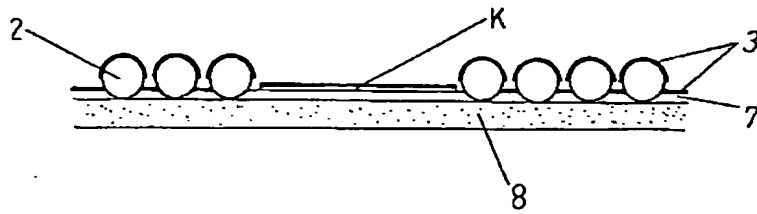
【符号の説明】

- 1 カバーフィルム
- 2 透明球
- 3 反射層
- 4 固着層
- 10 発光層
- 40 透光部
- 50 接合部

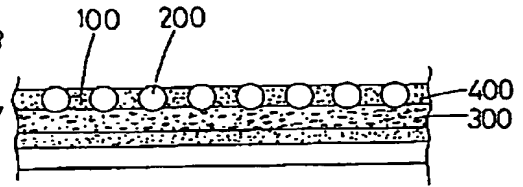
【図14】



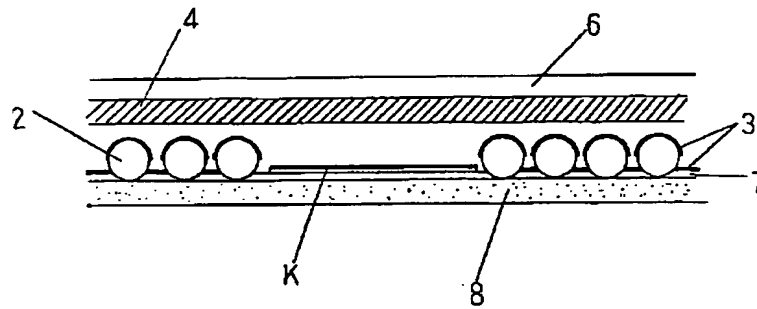
【図1】



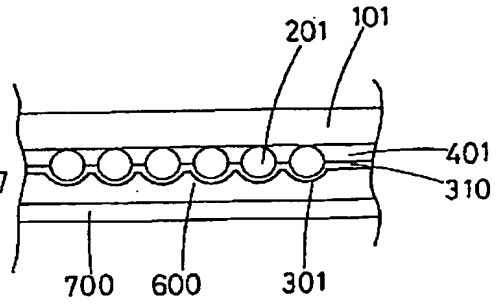
【図12】



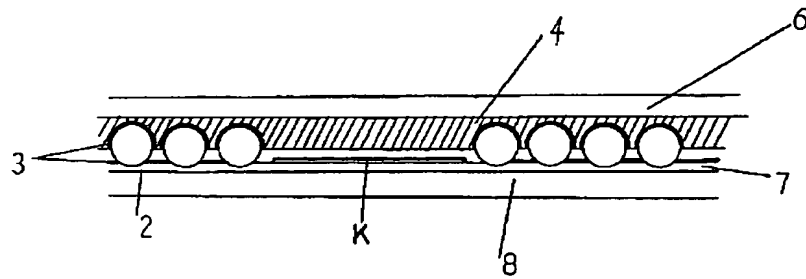
【図2】



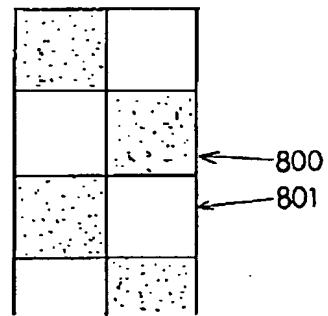
【図13】



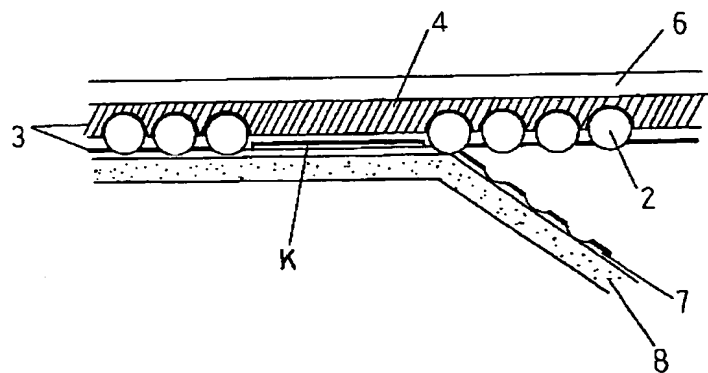
【図3】



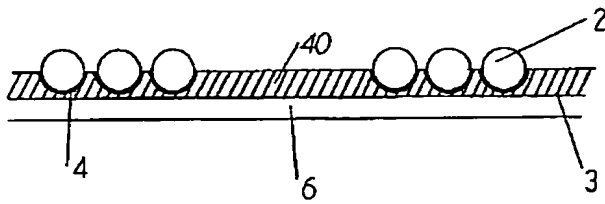
【図15】



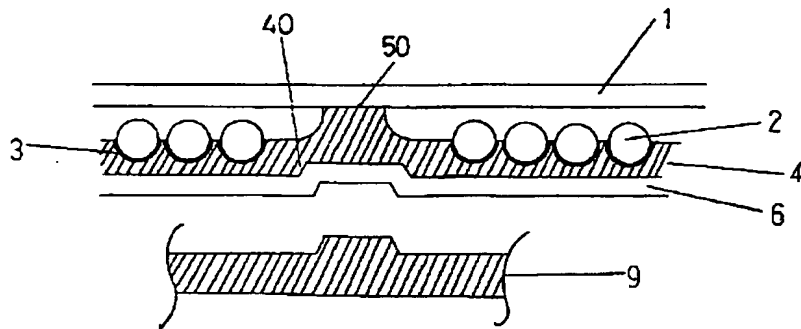
【図4】



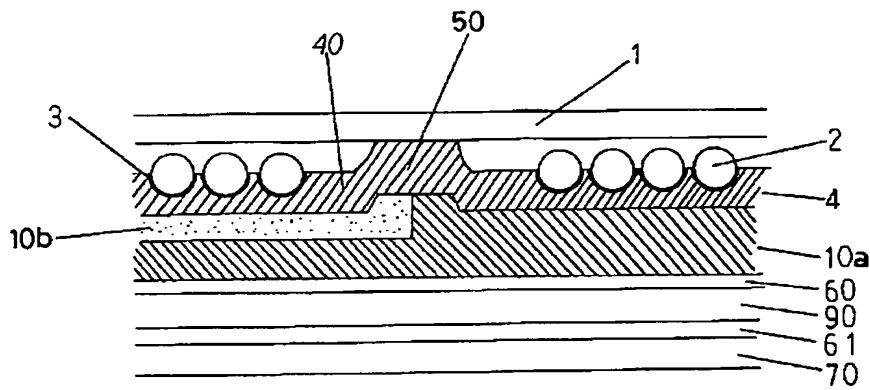
【図5】



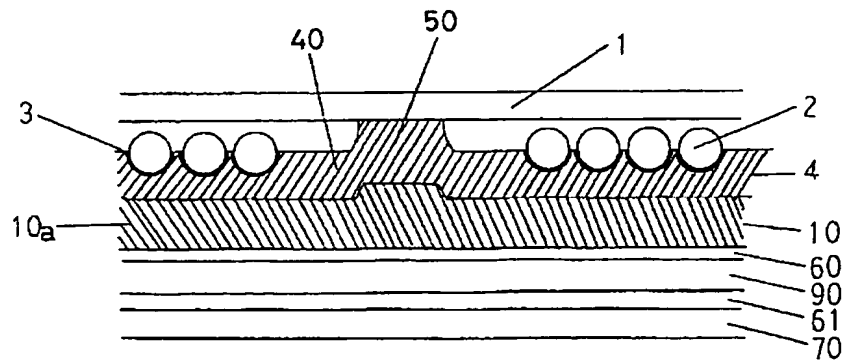
【図6】



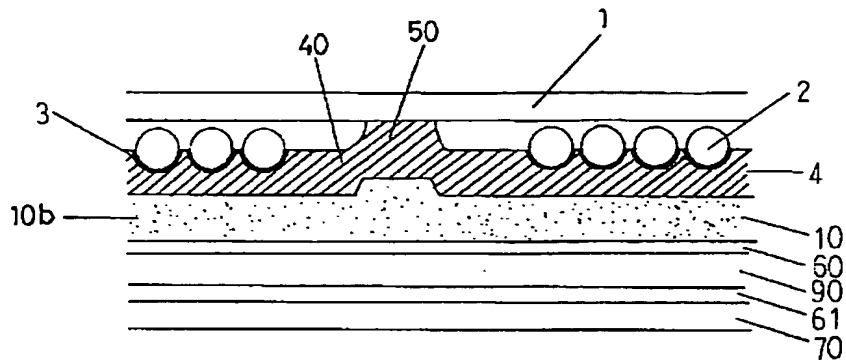
【図7】



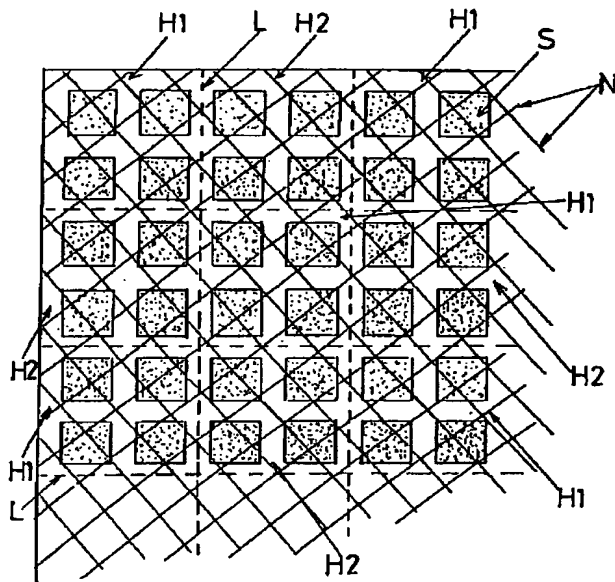
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】

